

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118349

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl. C08F214/22
C08F214/28

(21)Application number : 05-257929 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS &
CO

(22)Date of filing : 15.10.1993 (72)Inventor : KASAHARA MICHIO
SAITO HIROSHI
HAYASHI KENICHI

(54) FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing elastomer excellent in heat resistance, solvent resistance, chemical resistance, tensile-strength and compression set resistance, small in gasoline permeability and difficult in solvent extraction of low molecular weight components by bonding iodine to a predetermined fluorine-containing elastomer.

CONSTITUTION: A desired fluorine-containing elastomer is obtained by bonding iodine to a fluorine-containing elastomer having a weight ratio of vinylidene fluoride units to hexafluoropropylene units of 40:60-80:20, an intrinsic viscosity of 60-100 ml/g, a multi-peak type of molecular weights formed of 2 or more peaks and a ratio of weight average molecular weight to number average molecular weight of 20-25 at the polymer chain terminal of the polymer derived from the peak of the lower molecular weight side in the molecular weight distribution in an amount of 0.6-2.0 wt.% based on 100 wt.% elastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118349

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/22	MKM			
214/28	MKR			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-257929

(22) 出願日 平成5年(1993)10月15日

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 笠原 道生

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー

(57) 【要約】

【構成】 (イ) (a) ビニリデンフルオライド単位と
(b) ヘキサフルオロプロピレン単位の重量比が40:60
ないし80:20であり、(ロ) 極限粘度数 $[\eta]$ が
60~100 ml/gであり、(ハ) 分子量分布が2つ
以上のピークから形成される多ピーク型であり、(ニ)
重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比
Mw/Mnが2.0~2.5である含フッ素エラストマー
に、(ホ) 該含フッ素エラストマー100重量%に対
し、0.6~2.0重量%のヨウ素が分子量分布の低分
子量側ピークに由来する重合体のポリマー鎖末端に結合
していることを特徴とする含フッ素エラストマーであ
る。

【効果】 従来の含フッ素エラストマーと物性が同等
で、かつ、押出成形性に優れているので、自動車の燃料
ホース、フィルターホース、インタンクホースなどの材料
として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) (a) ビニリデンフルオライド単位と(b) ヘキサフルオロプロピレン単位の重量比が40:60ないし80:20であり、(ロ) 極限粘度数 $[\eta]$ が60~100 ml/gであり、(ハ) 分子量分布が2つ以上のピークから形成される多ピーク型であり、

(ニ) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比Mw/Mnが20~25である含フッ素エラストマーに、(ホ) 該含フッ素エラストマー100重量%に対し、0.6~2.0重量%のヨウ素が分子量分布の低分子量側ピークに由来する重合体のポリマー鎖末端に結合していることを特徴とする含フッ素エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な含フッ素エラストマーに関するものである。さらに詳しくいえば、従来公知の含フッ素エラストマーと同等の優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有しながら、引張強さが高く、耐圧縮永久ひずみに優れ、ガソリン透過性も小さく、溶剤に低分子量成分が抽出されにくく、さらに押出成形性も優れる含フッ素エラストマーに関するものである。したがって、本発明の含フッ素エラストマーは、例えば自動車の燃料ホース、フィルターホース、インタンクホースなどの材料として好適である。

【0002】

【従来の技術】含フッ素エラストマーは、他の汎用エラストマーと比較すると耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性が極めて優れるため、各種の工業分野、例えば一般機械工業、公害関連部門、自動車、船舶、航空機、油圧機器などにおいて、Oリング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、シート材などに用いられている。

【0003】しかしながら、一般に含フッ素エラストマーは加工が困難であるという欠点を有しており、この問題を解決するために種々の提案がなされてきた。例えば、低分子量重合体と高分子量重合体を含有する分子量分布の広いビニリデンフルオライド系共重合体を、連鎖移動剤を周期的に添加する連続乳重合法によって製造する方法(特公昭51-24554号公報)、バイモダル分子量分布のビニリデンフルオライド系共重合体を、カスケード式の2槽連続乳重合法によって製造する方法(特公昭51-25279号公報)などが開示されているが、このような連続製造法によって得られた含フッ素エラストマーは、分子量分布が著しく広くなりすぎ、押出成形によってホース等を成形する場合には、ダイスウェルが大きいうえ、分子量が極めて低い重合体も含有しているので、引張強さなどの加硫物の物性においても満足できるものではない。

【0004】そこで、押出成形における問題点を解決するため、特定の多ピークの分子量分布を持つ含フッ素エ

ラストマーが提案されている(特開平4-209643号公報、特開平4-258614号公報)。さらに特定の多ピークの分子量分布を持ち、結合ヨウ素を含有する含フッ素エラストマーをポリオール加硫及び/又はポリアミン加硫とパーオキシド加硫を併用して加硫し、機械強度、圧縮永久ひずみの改良、溶剤抽出性の低減を図る検討が行われている(特開平2-160810号公報)。

【0005】しかしながら、いずれの場合においても押出成形と加硫物の物性の両方を、十分に満足できるものがないのが現状である。本発明者は、先に含フッ素エラストマー(特開平2-160810号公報)を提案した。この発明に基づいて、加工性、特に、押出加工性を改良した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来公知の含フッ素エラストマーと同等の優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性を有しながら、引張強さが高く、耐圧縮永久ひずみに優れ、ガソリン透過性も小さく、溶剤に低分子量成分が抽出されにくく、さらに押出成形性も優れる含フッ素エラストマーに関するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(イ) (a) ビニリデンフルオライド単位(以下、VdF単位と略する)と(b) ヘキサフルオロプロピレン単位(以下、HFP単位と略する)の重量比が40:60ないし80:20であり、(ロ) 極限粘度数 $[\eta]$ が60~100 ml/gであり、(ハ) 分子量分布が2つ以上のピークから形成される多ピーク型であり、(ニ) 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比Mw/Mnが20~25である含フッ素エラストマーに、(ホ) 該含フッ素エラストマー100重量%に対し、0.6~2.0重量%のヨウ素が分子量分布の低分子量側ピークに由来する重合体のポリマー鎖末端に結合していることを特徴とする含フッ素エラストマー。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の含フッ素エラストマーは、(a) VdF単位と(b) HFP単位の重量比が40:60ないし80:20であることが必要である。VdF単位がこれより少ないと重合速度が極めて遅くなり、これより多いと得られるポリマーは樹脂状となりエラストマー弾性が低下する。

【0009】更に、必要に応じて、(c) テトラフルオロエチレン単位(以下、TFE単位と略する)をモノマー単位(a)、(b)及び(c)の全重量に対して、35重量%を越えない範囲内で有効である。さらに好ましい範囲は、(a) VdF単位と(b) HFP単位及びモノマー単位(a)、(b)及び(c)の全重量に対して10~30重量%の(c) TFE単位から成り、かつ(a) VdF単位と(b) HFP単位の重量比が42:58ないし65:35である。

【0010】本発明の含フッ素エラストマーにおいては、分子量の指標となる極限粘度数 $[\eta]$ が60~100 ml/gであることが必要である。この $[\eta]$ が60 ml/g未満ではロール混練時の粘着性が大きくなり、100 ml/gを超えると流動性が低下し、良好な押出成形が得られにくい。特に好ましい極限粘度数 $[\eta]$ は70~90 ml/gである。

【0011】本発明の含フッ素エラストマーにおいては、分子量分布が2つ以上のピークから形成される多ピーク型であることが必要である。分子量分布が単一ピーク型の場合、低分子量重合体と高分子量重合体との量比をコントロールすることが極めて困難であるため、本発明の目的である良好な押出成形性が得られにくい。また、本発明の含フッ素エラストマーの分子量分布は、大半が5万以下の分子量から成る低分子量ピークと、5万以上の分子量から成る高分子量ピークから構成されている。低分子量サイドの重合体は流動性を改善するのに必要であり、高分子量サイドの重合体は含フッ素エラストマー配合物のグリーン強度を維持するために必要である。

【0012】さらに、本発明においては、併用加硫を行うために、低分子量サイドの重合体のポリマー鎖末端に0.6~2.0重量%のヨウ素を結合していることが必要である。該結合ヨウ素はパーオキシド加硫時に容易に遊離してポリマー鎖末端にラジカルを形成させ、このラジカルが架橋点となる。一方、高分子量サイドの重合体のポリマー鎖末端に関して何ら規定はなく、ポリオール加硫及び／又はポリアミン加硫が行われる。

【0013】このように、高分子量サイドの重合体はポリオール加硫及び／又はポリアミン加硫によって架橋され、同時に低分子量サイドの重合体はパーオキシド加硫によって架橋されるため、均一な架橋反応が進行し、引張強さが高く、耐圧縮永久ひずみに優れ、ガソリン透過性が小さく、溶剤に低分子量成分が抽出されにくい成形体を得られる。

【0014】ポリマー鎖末端へ架橋点となりうるヨウ素を導入する方法としては、連鎖移動剤としてヨウ素化合物を用いる方法（特公昭63-41928号公報、特開昭60-221409号公報など）が有効である。低分子量サイドの重合体のポリマー鎖末端に結合したヨウ素が含フッ素エラストマー100重量%に対して0.6~2.0重量%の範囲にあるのは、0.6重量%未満では併用加硫による性能向上が不十分であり、2.0重量%を超えても実質的にヨウ素を多くする効果がないためである。特に好ましいヨウ素の範囲は、0.8~1.6重量%である。

【0015】本発明の含フッ素エラストマーにおいては、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比Mw/Mnが20~25であることが必要である。このMw/Mnが20未満では分子量分布の広がり小

さく、押出速度や押出肌などの押出成形性が劣るし、25を超えると超高分子量重合体と極低分子量重合体が増加するので、押出成形時のダイスウェルが悪くなる。特に好ましいMw/Mnは21~23の範囲である。

【0016】本発明の含フッ素エラストマーは、例えばそれぞれ別個に製造された高分子量重合体と低分子量重合体とをブレンドすることによっても製造することができるし、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法により重合中に連鎖移動剤であるジヨードメタンや1,4-ジヨードパーフルオロブタンなどのヨウ素化合物を追添することによっても製造できる。

【0017】次に、本発明の含フッ素エラストマーを製造する方法を懸濁重合法を例にして説明する。まず、所定の混合モノマー（仕込モノマー）を水媒体中に分散させ、圧力を好ましくは5~30 kg/cm²・Gの範囲にし、さらに懸濁安定剤、不活性有機溶媒に溶解した油性触媒を添加し、機械的にかきまぜながら温度を好ましくは50~80℃に保ち重合を開始する。重合の進行により圧力が低下するので、好ましくは5~30 kg/cm²・Gの範囲で一定となるように新たな混合モノマー（追添モノマー）を追添して重合を進める。生成する含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は、仕込モノマー組成と追添モノマー組成との関係によって決定される。なお、仕込モノマー組成及び追添モノマー組成はガスクロマトグラフにより、含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は、該エラストマーをアセトン溶解後、¹⁹F-NMRのよって測定する。また、重合の途中で、前記ヨウ素化合物剤を添加することにより、分子量分布の調整並びにポリマー鎖末端への結合ヨウ素導入を行う。

【0018】この懸濁重合法において用いられる懸濁安定剤としてはメチルセルロースが好ましい。油性触媒としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（以下、IPPと略する）などのジアルキルパーオキシジカーボネートが高温の分解温度を有しているのが好ましい。不活性有機溶媒としては、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（以下、R-141bと略する）、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（以下、R-225cbと略する）が挙げられ、オゾン層破壊係数が小さいR-141b、R-225cbがより好ましい。

【0019】本発明の含フッ素エラストマーはポリオール加硫、ポリアミン加硫、パーオキシド加硫が可能であるが、本願の目的を達成するためには併用加硫が望ましい。ポリオール加硫とパーオキシド加硫を併用した加硫方法としては、含フッ素エラストマーに、(d)ポリヒドロキシ芳香族化合物、(e)加硫促進剤、(f)二価の金属水酸化物及び／又は二価の金属酸化物、(g)有機過酸化物、(h)多官能性不飽和化合物、及び必要に

応じて他の配合剤を混練、押出成形後、加熱して加硫する方法挙げられる。

【0020】(d)成分のポリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば、ビスフェノールAF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ジヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキノン、4, 4'-チオジフェノール及びそれらの金属塩などが挙げられ、特に好ましいのはビスフェノールAFである。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.6~5重量部である。(d)成分がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では加硫成形体が得られず、10重量部を超えるとエラストマー弾性がなくなるためである。また、これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0021】(e)成分の加硫促進剤としては、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩、アミノホスフィン誘導体などが用いられ、例えば、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド(以下、BTTPCと略する)、メチルトリフェニルホスホニウムメチルメタンホスホネート、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、8-ベンジル-1, 8-ジアザバイシクロ(5, 4, 0)-ウンデセノニウムクロリド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドなどが挙げられ、特にBTTPC、8-ベンジル-1, 8-ジアザバイシクロ(5, 4, 0)-ウンデセノニウムクロリド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドが好ましい。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。(e)成分がこの範囲にあるのは、0.05重量部未満では加硫速度が極端に遅くなり、2重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性が大幅に悪化するためである。また、これらの加硫促進剤は1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0022】(f)成分の二価の金属水酸化物及び/又は二価の金属酸化物としては、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物や水酸化物が用いられ、特にマグネシウム、カルシウムの酸化物や水酸化物が好ましい。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常1~30重量部、好ましくは2~20重量部である。(f)成分がこの範囲にあるのは、1重量部以下では加硫が十分に進まず、30重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性が悪化するためである。また、これらは1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0023】(g)成分の有機過酸化物としては、加硫条件下でパーオキシサイドラジカルを発生する有機過酸化物が用いられ、例えば1, 1-ビス(tert-ブチルパー

オキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレラート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルキミルパーオキシド、ジキミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイトなどが挙げられ、特に好ましい(g)成分は、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンであり、特に好ましいのは、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンである。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.05~5重量部であり、好ましい範囲は0.1~3重量部である。(g)成分がこの範囲にあるのは0.05未満では十分な加硫速度が得られずに金型離型性が悪くなり、5重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性が大幅に悪化するためである。また、有機過酸化物は1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0024】(h)成分の多官能性不飽和化合物は、例えばトリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミドなどが挙げられ、特に好ましいのはトリアリルイソシアヌレートである。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部である。(h)成分がこの範囲にあるのは0.1重量部未満では十分な架橋密度が得られず、10重量部を超えると成形時に(h)成分がエラストマー表面にブリードし成形不良の原因になるためである。

(h)成分の特に好ましい範囲は0.2~6重量部である。また、多官能性不飽和化合物は1種用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0025】さらに、本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物においては、必要に応じ、他の成分、例えばカ

ーボンブラック、オースチンブラック、グラファイト、シリカ、クレー、ケイソウ土、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウムなどの充填剤、スルホン化合物、磷酸エステル、脂肪アミン、高級脂肪酸エステル、脂肪酸カルシウム、脂肪酸アミド、低分子量ポリエチレン、シリコーンオイル、シリコーングリース、ステアリン酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などの加工助剤、チタンホワイト、ベンガラなど着色剤等を配合することができる。充填剤の配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して0.1~100重量部の範囲が好ましく、特に好ましい範囲は1~60重量部である。充填剤の配合割合がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では配合する効果がなく、100重量部を超えるとエラストマー弾性が無くなるためである。加工助剤の配合割合は、通常含フッ素エラストマー100重量部に対して10部以下が好ましく、特に好ましいのは5部以下である。加工助剤の配合割合がこの範囲を超えると耐熱性に悪影響を及ぼす。着色剤の配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して50重量部以下が好ましく、特に好ましい範囲は30重量部以下である。着色剤の配合割合がこの範囲にあるのは、50重量部を超えると耐圧縮永久ひずみ性が悪化するためである。

【0026】また、ポリアミン加硫とパーオキシド加硫を併用した加硫を行う場合は、前記(d)ポリヒドロキシ芳香族化合物、(e)加硫促進剤の代わりに、(h)ポリアミン化合物、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート、N,N-ジシナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどが好ましく用いられる。配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。(h)成分がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では加硫成形体が得られず、10重量部を超えるとエラストマー弾性が無くなるためである。また、これらのポリアミン化合物は1種用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0027】本発明の含フッ素エラストマーの成形方法としては、例えば、開放型練りロール又は密閉式練りロール(パンバリーミキサー、加圧式ニーダー等)で混練後、帯状に長く切り出して、押出成形機にかけることによりチューブや異型の棒状物を得ることができる。また、射出成形、プレス成形、カレンダー成形などにより成形加工することも可能である。次いで、必要に応じ二次加硫を行うことにより、所望の加硫物が得られる。

【0028】

【実施例】含フッ素エラストマーの特性は、次に示す方

法により求めた。

(1) 極限粘度 $[\eta]$ は、メチルエチルケトン $0.1\text{ g}/100\text{ ml}$ の濃度溶液を毛细管粘度計を用いて 35°C で測定する。

(2) 分子量分布は、液体クロマトグラフ〔HLC-8020(東ソー株式会社製)〕、カラム〔KF-80M(2本)+KF-800P(プレカラム)〕〔昭和電工株式会社製〕、インテグレーター〔AS-8010(東ソー株式会社製)〕、の装置を用いて、展開溶媒として、テトラヒドロフラン、濃度 $0.1\text{ 重量}\%$ 温度 35°C で測定した。分子量検量線用標準ポリマーは、単分散ポリスチレン各種 $(M_w/M_n \sim 1.2(\text{max}))$ 〔東洋曹達株式会社製〕を用いた。上記の分子量分布測定条件により M_n 、 M_w を測定する。

(3) 加硫物の硬さは、〔JIS-A〕に準じて、 100% 引張応力、引張強さ、伸びはJIS-K6301に準じて測定した。

(4) 圧縮永久ひずみは、温度 150°C 、70時間の条件でJIS-K6301に準じて測定した。

(5) 押出試験は、ブラベンダー社製エクストルーダー10DW(D=19.1mm、L/D=10)を使用し、チューブダイ(外径9mm、内径8mm)のダイスを用い、スクリュウ温度 80°C 、ヘッド温度 100°C 、スクリュウ回転数 50 rpm の条件下で行った。押出肌は、目視で表面肌のきめ細かさをみて5段階(優れている順に5から1まで)で示した。押出速度は、単位時間当たりの吐出量より算出した。

【0029】

【実施例1】電磁誘導式かきまぜ機を備えた内容積約50lのオートクレーブを窒素ガスで十分に掃気し、減圧-窒素充填を3回繰り返して、窒素置換したのち、減圧状態で脱酸素した純水 23.7 kg と懸濁安定剤としてのメチルセルロース(粘度 50 cp) 17.7 g を仕込み、 476 rpm でかきまぜながら、温度 50°C に保った。次いでVdF単位 $12.7\text{ 重量}\%$ 、HFP単位 $79.7\text{ 重量}\%$ 及びTFE $7.6\text{ 重量}\%$ から成る混合モノマーを $17\text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ となるまで仕込む。

【0030】次に、触媒としてIPP 78.3 g を含有したR-141b溶液 475 g を仕込み重合を開始させる。重合により圧力が $16.5\text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ まで低下したらVdF単位 $44.1\text{ 重量}\%$ 、HFP単位 $28.2\text{ 重量}\%$ 及びTFE $27.7\text{ 重量}\%$ から成る混合モノマーを追添し、再び圧力を $17\text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ に戻す。このような操作を繰り返し重合反応を行う。

【0031】重合開始後、5時間経過した時点で、ジヨードメタン 533 g を添加し、同様に圧力 $16.5 \sim 17\text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ で重合反応をさらに続け、全体で 12.5 時間重合反応を行う。重合反応終了後、残存する混合モノマーを掃気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、十分水洗したのち、 100°C で真空乾燥して含

フッ素エラストマー31.9kgが得られる。該含フッ素エラストマーは、 $[\eta]$ が89ml/g、VdF単位43.5重量%、HFP単位27.8重量%及びTFE単位27.3重量%であり、ヨウ素を1.4重量%含んでいる。分子量分布は2つのピークから形成され、 M_w/M_n が23.0である。

【0032】該含フッ素エラストマー100重量部を開放型練りロールに巻付け、東海カーボン株式会社製品SRFカーボンブラック「シーストS」13重量部、近江化学工業株式会社製品水酸化カルシウム「カルビット」6重量部、協和化学工業株式会社製品高活性酸化マグネシウム「キョーワマグ150」3重量部、ビスフェノールAF1.25重量部、BTPPC0.7重量部を練り込む。次に、日本油脂株式会社製品有機過酸化物「パーヘキサ25B-40(2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンを40重量%含有)」0.7重量部日本化成株式会社製品トリアリルイソシアヌレート「TAIC」0.6重量部を練り込み、そのまま一夜放置して熟成させる。

【0033】その後、再練りを行ってから押出試験、並びに金型に入れ、温度160℃でプレス加硫を45分間行い厚さ2mmのシートと圧縮永久ひずみ測定用試験片を成形し、各種試験を行う。このようにして得られる配合物の押出特性、加硫成形物の物性を表1に示す。

*【0034】

【実施例2】「パーヘキサ25B-40」の代わりに日本油脂株式会社製品有機過酸化物「パークミルD-40(ジクミルパーオキシドを40重量%含有)」にする以外は実施例1と同様にして各種試験を行う。結果を表1に示す。

【0035】

【比較例1】実施例1の含フッ素エラストマーの代わりに、VdF単位42.2重量%、HFP単位30.7重量%及びTFE単位26.2重量%から成り、ヨウ素含有量が0.9重量%、 $[\eta]$ が124ml/g、分子量分布が2つのピークから形成され、 M_w/M_n が18.8の含フッ素エラストマーを使用する以外は実施例1と同様にして各種試験を行う。結果を表1に示す。

【0036】

【比較例2】実施例1の含フッ素エラストマーの代わりに、VdF単位43.7重量%、HFP単位29.2重量%及びTFE単位26.6重量%から成り、ヨウ素含有量が0.5重量%、 $[\eta]$ が81ml/g、分子量分布が2つのピークから形成され、 M_w/M_n が22.7の含フッ素エラストマーを使用する以外は実施例1と同様にして各種試験を行う。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
<u>加硫物物性</u>				
100%引張応力	34	34	32	27
引張強さ	194	195	192	166
伸び	360	350	380	440
硬さ [JIS-A]	69	69	69	67
圧縮永久ひずみ	33	32	32	52
<u>押出特性</u>				
押出速度	160	160	120	150
押出肌	5	5	4	5

【0038】

【発明の効果】本発明の含フッ素エラストマーは、引張強さが高く、耐圧縮永久ひずみに性に優れ、かつ押出成形性(押出速度を速くしても、本発明の含フッ素エラスト

マーよりなるものは、押出肌の状態が優れている)も優れており、自動車の燃料ホース、フィルターホース、インタンクホースなどの材料として好適であり、工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 廣

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 林 憲一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内